

【中間報告】Ⅱ B-4

＜化学物質対策調査研究事業（平成29～31年度）＞

福井県におけるリン酸エステル系難燃剤 の実態把握と処理技術に関する研究

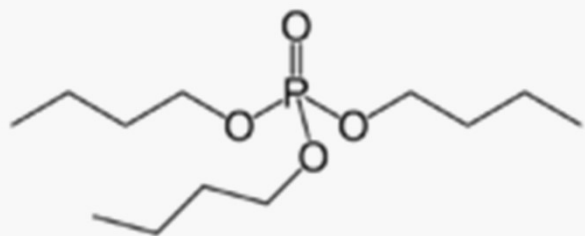
環境部 大気・化学物質研究G

川村恭平

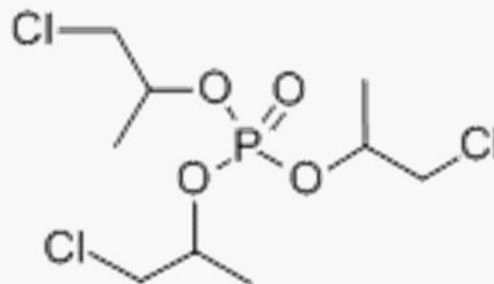
全般調整：西澤憲彰

リン酸エステル系難燃剤* とは？

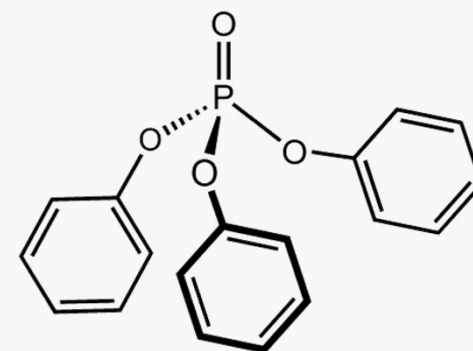
防災を目的としてプラスチックや繊維などに添加されており、製品の種類に応じ様々な物質が使用されている。



リン酸トリブチル



リン酸トリス (2-クロロイソプロピル)



リン酸トリフェニル

* Phosphate ester flame retardants ; PFRs

PFRsの有害性

リン酸トリブチル

- コリンエステラーゼ阻害作用
(頭痛、瞳孔収縮)
- 水生環境有害性 (急性・慢性) GHS分類 2

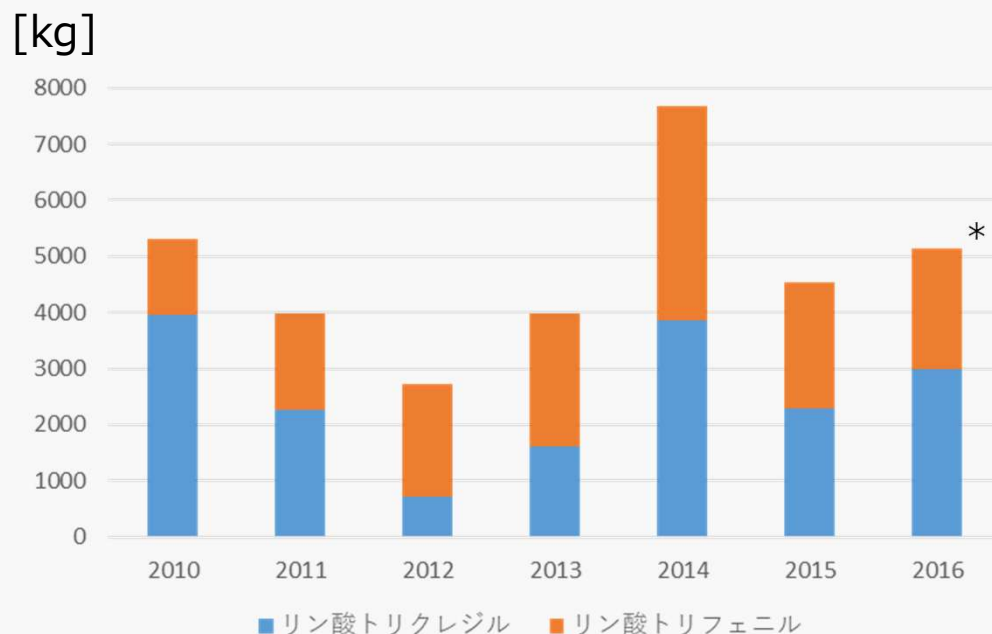
リン酸トリクレジル

- 末梢神経障害 (嘔吐、下痢、運動障害)
- 水生環境有害性 (急性) GHS分類 1

福井県内の使用状況

化学物質排出移動量届出制度（PRTR） における排出・移動量（合計）の推移

繊維工業とプラスチック製品製造業から、
年間約5000kgを排出・移動



リン酸トリフェニル
全国 7 位*

リン酸トリクレジル
全国 9 位*

福井県内の河川の状況

平成26年に臭素系難燃剤HBCDが化審法
第1種特定化学物質に指定

実態調査で、九頭竜川水系から高濃度のHBCDを検出



代替えによりPFRsの使用量が増加



水環境への影響が懸念

本研究の目的

県内河川のPFRs汚染の実態を把握し、
処理技術を検討



環境影響や健康被害のリスクを軽減

PFRs多成分同時分析法の検討 ^{方法} (1/2)

調査対象物質

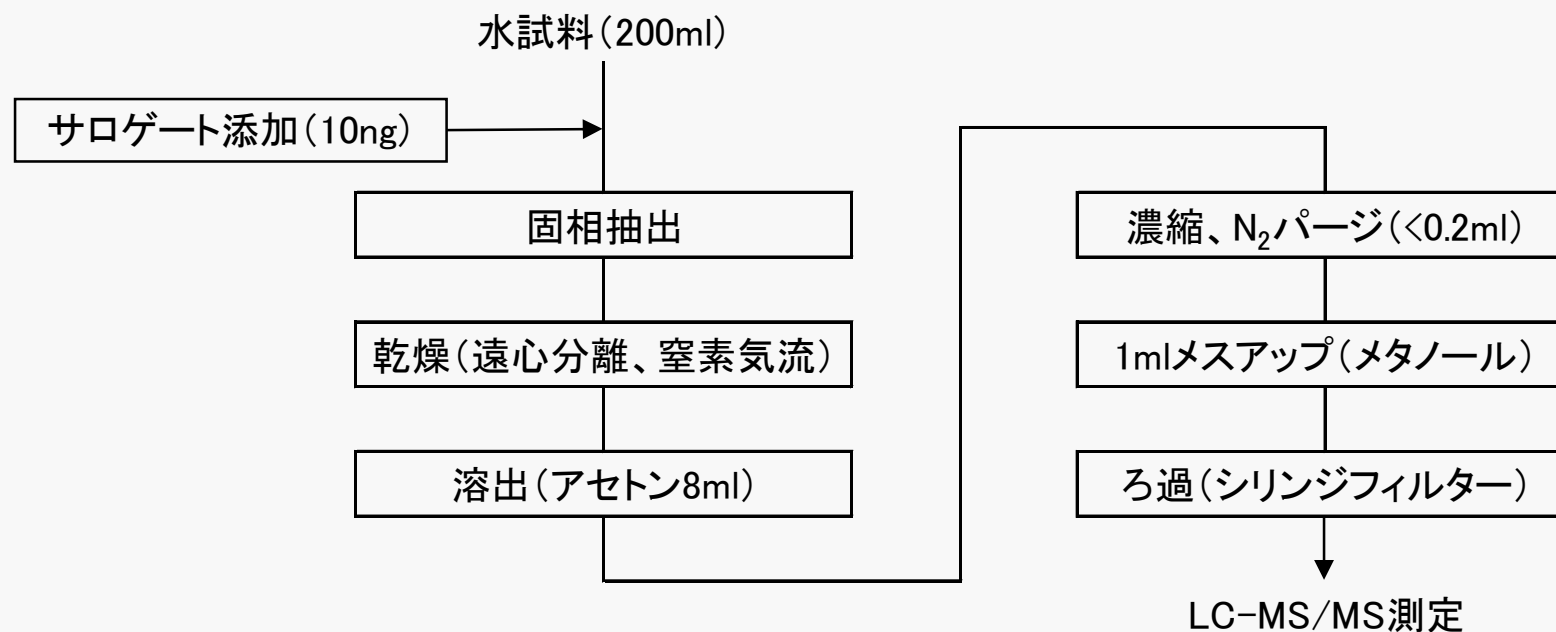
東京都の報告をもとに、難燃剤としての使用が示唆される 9 物質を選定

- | | |
|-----------------------|---------------------------|
| ① リン酸トリエチル | ⑥ リン酸トリフェニル |
| ② リン酸トリプロピル | ⑦ リン酸トリス(2-ブトキシエチル) |
| ③ リン酸トリブチル | ⑧ リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) |
| ④ リン酸トリス(2-クロロエチル) | ⑨ リン酸トリクレジル |
| ⑤ リン酸トリス(2-クロロイソプロピル) | |

PFRs多成分同時分析法の検討 方法 (1/2)

前処理方法

国立環境研究所のⅡ型共同研究で例示された方法を参考に前処理



PFRs多成分同時分析法の検討 方法 (1/2)

測定方法

アジレントテクノロジーの滝埜らの報告をもとにLC-MS/MSを用いて測定

装置	島津社製 LC-MS/MS LP-8050
カラム	CORETECS™ (φ 2.1mm × 100mm、粒径1.6 μm)
移動相	A:0.1%ギ酸 B:メタノール 0 → 5 min A:70% B:30% 5 → 30 min A:70→0% B:30→100%
流速	0.2 ml/min
カラム温度	40°C
試料注入量	20 μl

県内河川の概況調査 (2/2)

調査対象河川

県内 30 河川の環境基準点 32 地点

調査頻度

秋・冬の2回



PFRs多成分同時分析法の検討 ^{結果} (1/2)

添加回収試験

対象 9 物質の回収率 (n = 4) は 81~118%

☆ 許容目安 70~120%の範囲内

	回収率 [%]
① リン酸トリエチル	101~117
② リン酸トリプロピル	81~116
③ リン酸トリブチル	109~117
④ リン酸トリス(2-クロロエチル)	90~99
⑤ リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)	99~117
⑥ リン酸トリフェニル	97~118
⑦ リン酸トリス(2-ブトキシエチル)	91~102
⑧ リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)	89~106
⑨ リン酸トリクレジル	95~108

PFRs多成分同時分析法の検討 結果 (1/2)

検出下限値・定量下限値

対象 9 物質の検出下限値は 0.20～3.5ng/l

☆ 予測無影響濃度 (PNEC) 以下

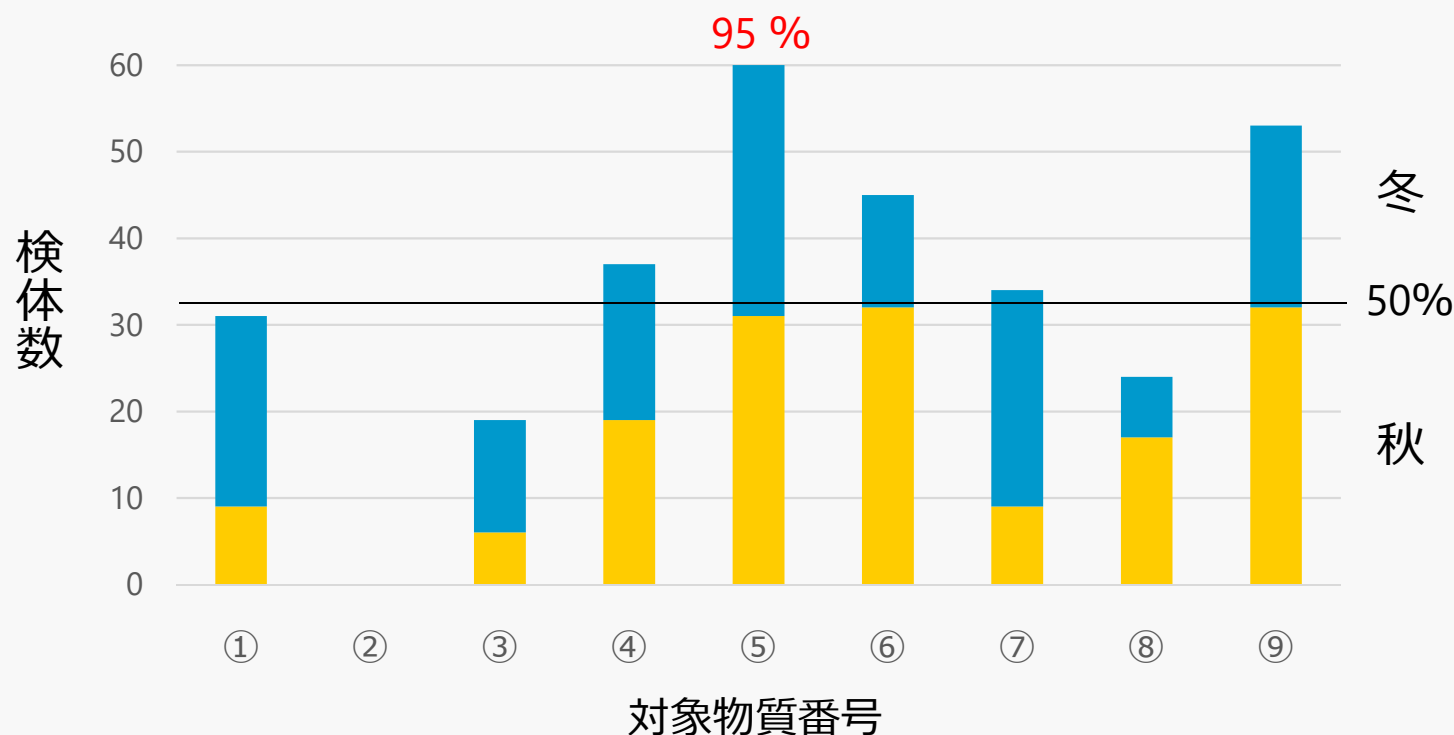
	検出下限値 [ng/l]	定量下限値 [ng/l]	PNEC [ng/l]
① リン酸トリエチル	0.30	0.95	
② リン酸トリプロピル	0.55	1.80	
③ リン酸トリブチル	0.40	1.35	21000
④ リン酸トリス(2-クロロエチル)	3.50	11.50	100000
⑤ リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)	0.45	1.48	
⑥ リン酸トリフェニル	0.75	2.50	3000
⑦ リン酸トリス(2-ブトキシエチル)	0.85	2.90	
⑧ リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)	0.90	2.95	
⑨ リン酸トリクレジル	0.20	0.75	3000

県内河川の概況調査 (2/2)

対象物質の検出状況

②リン酸トリプロピルを除く 8 物質を検出

☆県内で使用されているPFRsを特定

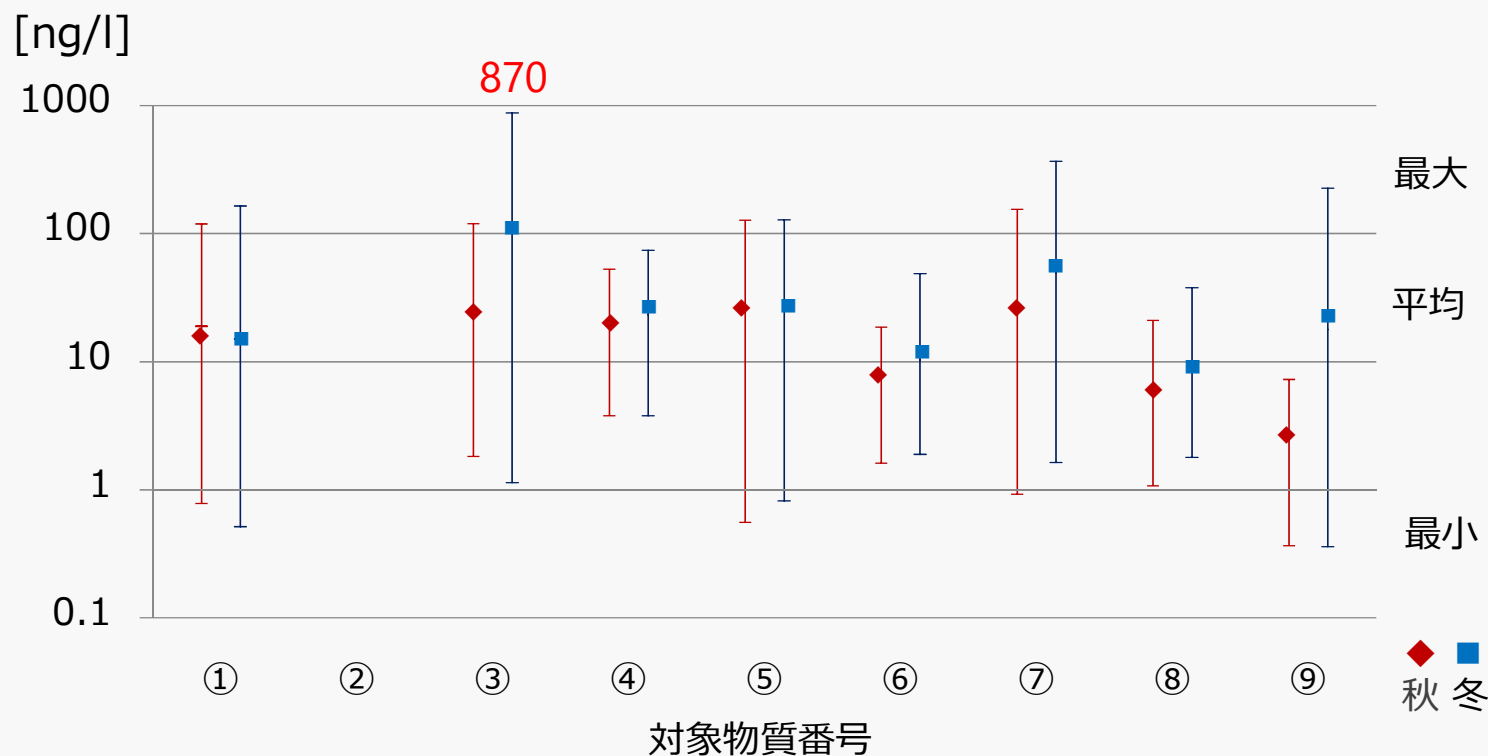


県内河川の概況調査 (2/2)

対象物質の濃度範囲

対象物質の濃度範囲は 0.21~870ng/l

☆ 予測無影響濃度 (3000~100000ng/l) 以下



県内河川の概況調査 (2/2)

不検出：②リン酸トリプロピル

➤世界市場において生産・流通実績がない

高検出頻度：⑤リン酸トリス（2-クロロイソプロピル）

➤国内での規制がなく代替えが進行

化管法指定物質（③④⑥⑨）

高濃度：③リン酸トリブチル

➤主な排出経路は繊維工業における公共用水域
への排水

まとめ

PFRs多成分同時分析法の検討

- ・ 先行研究をもとに、分析条件を設定・検討
⇒回収率・下限値ともに良好
☆同時分析法を確立

県内河川の概況調査

- ・ リン酸トリプロピルを除く 8 物質を検出
☆県内で使用されているPFRsを特定
☆県内河川の濃度レベルを確認

今年度の調査

県内河川の概況調査（追加調査）

春季、夏季 各 1 回×32地点

高濃度河川における詳細調査

- ・ 年間調査 1 回/2 か月
- ・ 上流から下流にかけての調査 1 回

排水処理技術を検討するに当たっての予備調査

PFRsの光酸化分解や凝集沈殿処理等の適用可能性について予備調査を実施